

Corrigé - DS10

I - Structure électronique

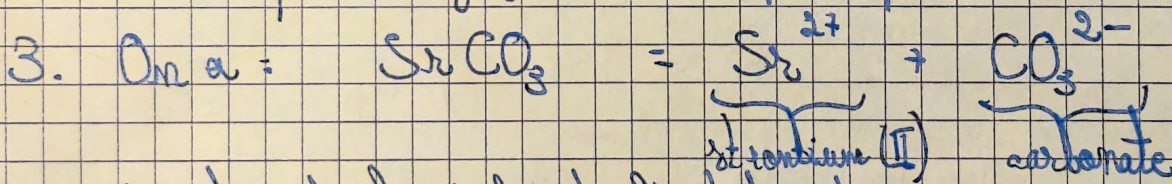
1. Le calcium a le numéro atomique $Z = 20$

$$Z = 2 + \underbrace{8 + 8}_{2^{\text{e}} \text{ et } 3^{\text{e}} \text{ ligne}} + 2 \quad \leftarrow 2^{\text{e}} \text{ élément de la } 4^{\text{e}} \text{ période}$$

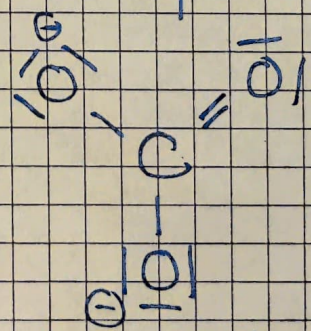
$1^{\text{e}} \text{ ligne} \uparrow$

Donc Ca se trouve à la 4^{e} ligne et 2^{e} colonne. Il se situe donc dans la même colonne que Sr et a une configuration électronique similaire.

2. Le strontium est dans la 2^{e} colonne donc a 2 électrons de valence. En les perdant, il se rapproche de la configuration électronique du gaz noble le plus proche.



À partir de la règle de l'octet, et comme O est plus électronégatif que C, on propose la formule suivante :

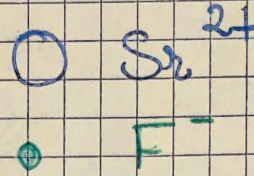
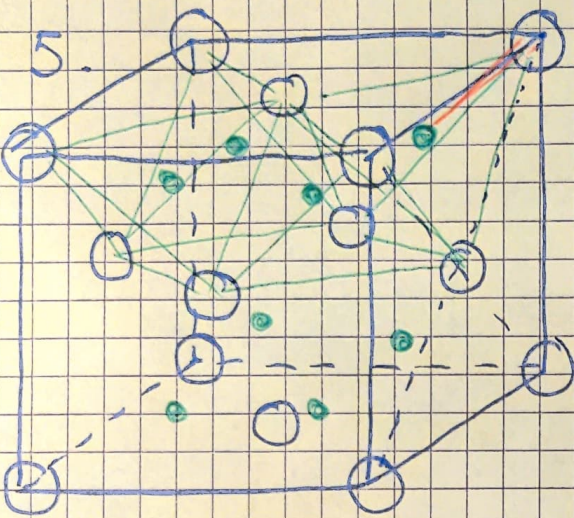


2 - Cristallographie

4. Par électroneutralité on doit avoir deux fois plus d'ions fluorure que d'ions strontium. Or la maille CFC comprend

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4 \text{ atomes en propre et } 8$$

sites tétraédriques, donc tous les sites tétraédriques sont occupés.



Seuls les 4 sites tétraédriques supérieurs sont représentés.

Un ion F^{-} se trouve dans un tétraèdre

donc $[F^{-}] = 4$.

Un ion Sr^{2+} est entouré de 8 sites tétraédriques donc $[Sr^{2+}] = 8$.

6. L'arête rouge sur le schéma a une longueur :

$$b = \frac{1}{4} \times \underbrace{a\sqrt{3}}_{\text{diagonale du cube}} = R + r.$$

$$\text{D'où : } r = a \frac{\sqrt{3}}{4} - R = 576 \times \frac{7}{4} \cdot \frac{1}{4} - 132$$

$$\text{Or } 576 = 400 + 160 + 16 = 16 \times (25 + 10 + 1) = 16 \times 36$$

$$\text{Et } 7 \times 36 = 210 + 42 = 252$$

$$\text{D'où } r = 120 \text{ pm.}$$

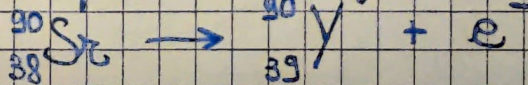
II - Cinétique

7. Le Strontium a pour numéro atomique :

$$Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 2 = 38$$

1^{ère} ligne → 2^{ème} et 3^{ème} ligne → 4^{ème} ligne → 5^{ème} ligne - 2^{ème} colonne

Il va perdre un neutron qui va se transformer en un proton et un électron libéré :



La vitesse de réaction est : $v = - \frac{dn(^{90}\text{Sr})}{dt}$

8. La réaction étant d'ordre 1, on a une constante k telle que $v = k \times n(^{90}\text{Sr})$, alors $n(^{90}\text{Sr}) = e^{-kt} \times n_0$

où n_0 est la quantité de matière initiale.

Le temps de demi-vie est atteint pour $e^{-kt} = \frac{1}{2}$ soit :

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Alors : $v(t) = - \frac{dn}{dt} = k n_0 e^{-kt}$ décroît aussi exponentiellement

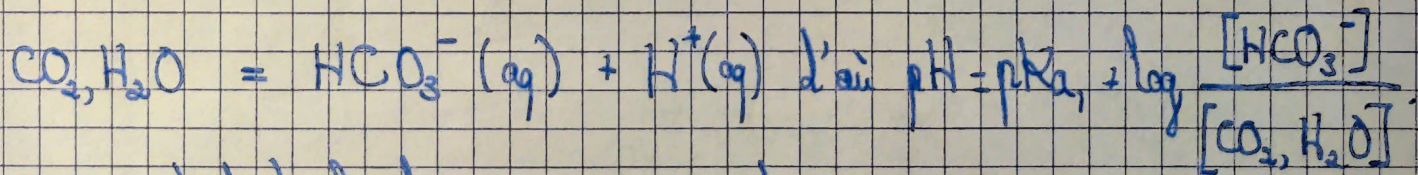
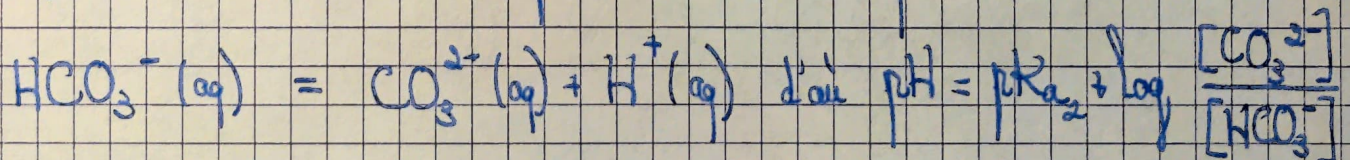
On aura : $v = 8000 \text{ Bq}$ pour $\frac{v}{v_0} = \frac{8000}{8000 \cdot 10^{12}} = 10^{-12}$

$$\text{D'où } e^{-kt} = 10^{-12} \Rightarrow kt = 12 \ln(10)$$
$$\Rightarrow t = 12 t_{1/2} \cdot \frac{\ln(10)}{\ln(2)}$$

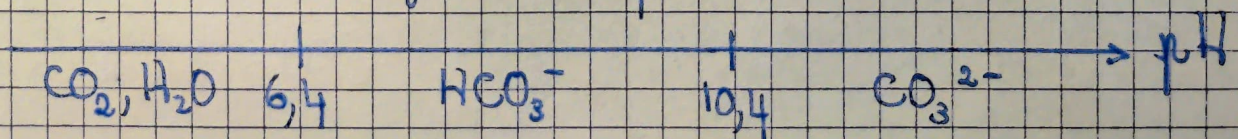
$$t = 12 \times \frac{23}{0,7} \times 30 \approx \frac{28 \times 30}{0,7} \approx 1120 \text{ ans}$$

IV - Thermodynamique du carbonate de strontium

9. Nous avons deux complex acido-basiques :



On en déduit le diagramme de prédominance :



10. Par la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Sr}^{2+}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f H^\circ(\text{SrCO}_3) \\ &= -546 - 677 + 1219 \\ &= -1223 + 1219 \\ &= -4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

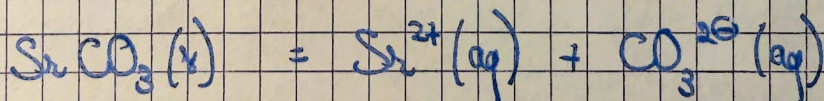
$$\begin{aligned}\text{Et } \Delta_r S^\circ &= S_m^\circ(\text{Sr}^{2+}) + S_m^\circ(\text{CO}_3^{2-}) - S_m^\circ(\text{SrCO}_3) \\ &= -33 - 57 - 97 \\ &= -187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{D'où } \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -4000 + 298 \times 187 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx -4 + 0,3 \times 187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx -4 + 56 = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Alors } K_s &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{52 \cdot 10^3}{8 \times 300}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{520}{24}\right) \approx \exp(-21) \approx 7,6 \cdot 10^{-10}\end{aligned}$$

On retrouve bien le résultat attendu.

11. La réaction de dissolution de solide introduit en excès est :



EI excès 0 0

EF excès x x

$$\text{À l'équilibre: } K_s = \frac{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{C^{\circ 2}} = \left(\frac{x}{C^{\circ}}\right)^2$$

$$\text{D'où } x = C^{\circ} \sqrt{K_s} = \sqrt{7,6} \cdot 10^{-5} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

12. On sait que : $\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ d'après Q10

Donc la solubilité diminue lorsque la température augmente.

13. On a un équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$ de constante de réaction $K = 0,024$.

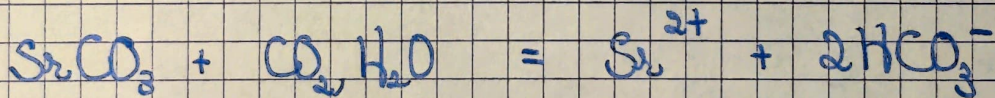
À l'équilibre: $K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} \times \frac{p^\circ}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ}$
 $= 1$ dans les conditions de l'expérience

D'où $[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = K \times C^\circ = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14. On a: $K' = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{C^{\circ 2} \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{C^{\circ 2}} \times \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{C^\circ \cdot [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}$

$K' = K_s \times \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = K_s \times 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = K_s \times 10^4$

Par ailleurs à l'équilibre, en introduisant SrCO_3 en excès et avec $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = C_0 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fixée par le gaz qui barbote:



Et excès C_0 0 0
 EF // // x^2 $2x^2$

À l'équilibre: $K' = \frac{4x^3}{C^{\circ 2} \cdot C_0}$ d'où $x^3 = \sqrt[3]{K' C_0 C^{\circ 2} \cdot \frac{1}{4}}$

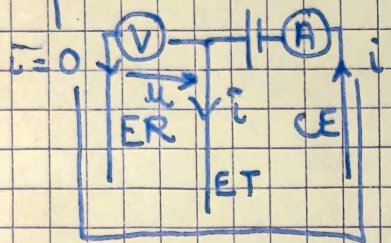
Or on a vu $C_0 = C^\circ \times K$ d'où $x^3 = \sqrt[3]{\frac{K K'}{4}} \times C^\circ$

15. Alors: $x^3 = (2,4 \cdot 10^{-2} \times \frac{7,6 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-4}}{4})^{1/3}$
 $= (5 \cdot 10^{-16})^{1/3} = \sqrt[3]{50} \cdot 10^{-5}$
 $\approx 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On a bien $x' > x$: le CO_2 a permis d'augmenter la solubilité du carbonate de strontium.

V - Une batterie nucléaire à base d'eau

16. On peut réaliser le montage suivant :

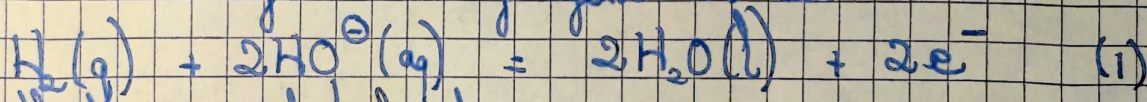


ER est une électrode de référence dont le potentiel est connu précisément ($V_{réf}$)
 ET est l'électrode de travail

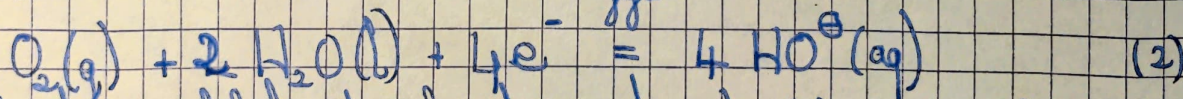
EE est une contre-électrode à travers laquelle on fait passer le courant pour fermer le circuit.

On trace alors l'intensité i en fonction du potentiel de l'électrode de travail $V_{ET} = V_{réf} + U$

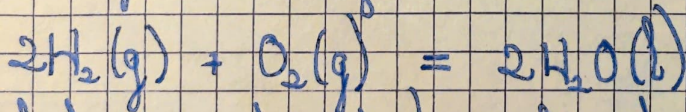
17. À l'anode on oxyde le dihydrogène en eau :



À la cathode on réduit le dioxygène en eau :



L'équation globale de fonctionnement est (2) + 2*(1) :

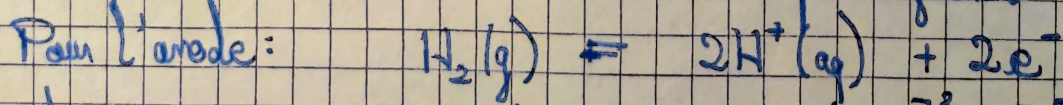


18. Les électrons sont produits à l'anode et consommés à la cathode donc a est l'anode et b la cathode.

Alors, d'après les équations (1) et (2) on en déduit :

| numéro | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------|----------|----------|-----------|------------------|
| espèce | $O_2(g)$ | $H_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $HO^\ominus(aq)$ |

19. Le potentiel de l'électrode se calcule par la formule de Nernst.



donc: $E_{anode} = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \times \frac{P^\circ}{P_{H_2}} \right)$

Or ici $P_{H_2} = P^\circ$ et $E^\circ(H^+/H_2(g)) = 0V$.

Donc $E = -0,06 \text{ pH} = -0,06 \times 14 = -0,84V$.

Pour la cathode: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- = 2H_2O(l)$

Donc $E_{cathode} = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[H^+]^4 \cdot P_{O_2}}{C^{O_4} \cdot P^\circ}\right)$
 $= 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ car $P_{O_2} = P^\circ$
 $= 0,39V$ à $\text{pH} = 14$.

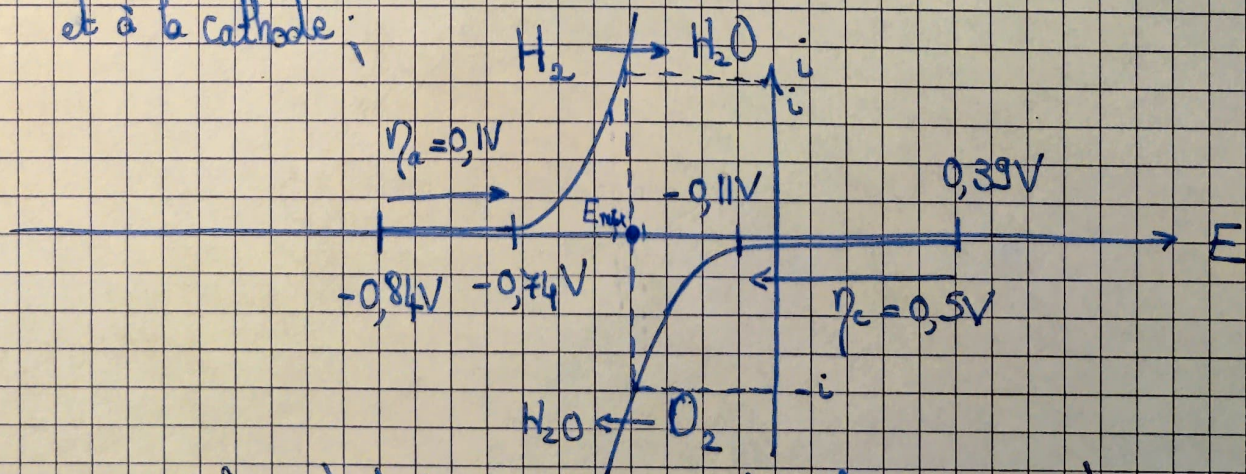
La force électromotrice est:

$e = E_{cathode} - E_{anode} = 0,39 + 0,84 = 1,23V$.

En réalité elle est plus faible à cause de:

- * surpotentiels à vide (les couples en jeu sont des couples lents)
- * surpotentiels cinétiques (la pile délivre un courant non nul)
- * une chute ohmique liée à la conductivité de l'électrolyte.

20. On utilise les surtensions données pour tracer les courbes à l'anode et à la cathode;



E_{mix} est le potentiel mixte pour lequel le courant est opposé à l'anode et à la cathode.

21. À vide, le courant est nul et il ne reste que les surpotentiels à vide: $E_{vide} = -0,11 - (-0,74) = 0,63V$. On voit que cette

tension est divisée par 2 par rapport à la f.e.m théorique issue de la thermodynamique, ce qui explique le rendement de 50% indiqué par l'énoncé.

22. On a une charge totale débitée qui correspond à la capacité de la pile: $Q = F \times n(O_2) \times 4$ ← nombre d'e⁻ échangés par mole de O₂

O₂: $Q = i \times \Delta t$ et $n(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_m}$ ← volume molaire

Donc: $i \Delta t = \frac{4F}{V_m} \cdot V(O_2)$. 1 an est

Où encore $V(O_2) = \frac{i \cdot \Delta t \cdot V_m}{4F} \approx \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 8 \cdot 3 \cdot 10^4 \cdot 25}{4 \cdot 10^5}$

$V(O_2) \approx 0,3 \text{ L}$.